

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-063388

(43)Date of publication of application : 16.04.1982

(51)Int.Cl.

C10K 3/02

(21)Application number : 55-138605

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1980

(72)Inventor : YAMAUCHI SHIGEAKI
MORIMOTO MASAHIKO
OKADA OSAMU

(54) REMOVAL OF OXYGEN FROM COKE OVEN GAS

(57)Abstract

PURPOSE: To prevent the sintering of the catalyst metal and the deposition of a large quantity of carbon, and to elongate the catalytic life remarkably, by contacting oxygen-containing coke oven gas with a catalyst in the presence of steam, thereby removing the oxygen.

CONSTITUTION: Coke oven gas containing pref. 530vol% of oxygen is mixed with steam. The molar ratio of H₂O/O₂ in the mixture is usually 0.1W100. The mixture is catalytically reacted with a deoxygenation catalyst (e.g. Ni-Mo, Co-Mo, Ni-S, etc.) pref. under normal pressure W50kg/cm² at 100W500° C to effect the oxygen removal.

EFFECT: The temperature increase of the catalyst layer is also suppressed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

03/12/03 17:32

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑯ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭57-63388

⑤Int. Cl.³
C 10 K 3/02

識別記号 廷内整理番号
6561-4H

④公開 昭和57年(1982)4月16日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全4頁)

⑤コーカス炉ガス中の酸素除去法

⑥特 願 昭55-138605

⑦出 願 昭55(1980)10月2日

⑧発明者 山内樹昭

大阪市東区平野町5丁目1番地

大阪瓦斯株式会社内

⑨発明者 森本征彦

大阪市東区平野町5丁目1番地
大阪瓦斯株式会社内

⑩発明者 岡田治

大阪市東区平野町5丁目1番地

大阪瓦斯株式会社内

⑪出願人 大阪瓦斯株式会社

大阪市東区平野町5丁目1番地

⑫代理人 弁理士 三枝英二 外1名

明細書

発明の名称 コーカス炉ガス中の酸素除去法

特許請求の範囲

① 酸素を含有するコーカス炉ガスを水蒸気の存在下に脱酸素触媒に接触させることを特徴とするコーカス炉ガス中の酸素除去法。

発明の詳細な説明

本発明は、コーカス炉ガス中の酸素除去法に関するもの。

H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , オレフィン, 有機イオウ, 酸素等を含むコーカス炉ガスからの酸素除去は、通常 $Ni-Mn$ 系, $Co-Mn$ 系, NiS 系等の触媒をドラム型反応器に充填し、この中をコーカス炉ガスを通過させることにより行なわれている。しかしながら、 H_2O 生成反応に伴う発熱によつて触媒層の

温度が上昇する為、触媒金属のシンタリング、カーボンの大量折出等の問題が生じ、触媒活性は短時間内に急激に低下するので、触媒の取替えを頻繁に行なう必要がある。触媒層温度が 500°C 以上になると、 H_2 , CO 及び CO_2 により発熱反応によるメタネーション反応の割合が増加し、触媒層温度が上昇して、場合によつては反応器の破裂等の危険な状態に至ることさえある。

本発明者は、従来のコーカス炉ガスからの酸素除去方法における上記の問題点を解消すべく種々研究を重ねた結果、コーカス炉ガスを水蒸気とともに脱酸素反応器に送入することにより、その目的を達成し得ることを見出した。即ち、水蒸気の添加により、触媒金属のシンタリング及びカーボンの折出が大巾に抑制されるので、触媒活性の低

下が長期にわたり抑制されるとともに、触媒層温度も500°C以下に保持し得るので、メタン化反応も有効に防止され、延いては反応器の破裂等も防止されるのである。これ等の顯著な効果は、添加水蒸気によりコークス炉ガス中の酸素分圧が低下すること、添加水蒸気が反応熱を吸収して触媒層温度の上昇を緩和すること等の一般的効果のみでは説明し得ないものであり、水蒸気特有の化学的及び/又は物理的作用に基く効果も大きな要因であると測られるが、この点については未だ十分に解明されていない。本発明は、この様な新知見に基いて完成されたものである。

即ち、本発明は、酸素を含有するコークス炉ガスを水蒸気の存在下に脱酸素触媒に接触させることを特徴とするコークス炉ガス中の酸素除去法を

持する。500°Cを上回る場合には、触媒金属のシッタリング、カーボンの大量析出、メタネーション反応に起因する触媒層温度の上昇と場合によつてはそれに伴う反応器破裂の危険性等が生ずるのでに対し、100°C未満では酸素の除去が十分に行ない得ない。

水蒸気添加量は、酸素含有量、触媒層保持温度等により大巾に変り得るが、通常 H_2O/O_2 (モル比) = 0.1 ~ 100 の範囲内にある。

脱酸素処理時の圧力は、特に限定されないが、機器材料の強度、設備費等の観点から常圧乃至50kPa程度とすることが好ましい。

本発明方法によれば、コークス炉ガスからの酸素除去操作において、触媒層の温度上昇が効果的に抑制されるので、触媒金属のシッタリング及び

提供するものである。

本発明方法で使用する脱酸素反応用触媒としては、脱硫触媒としても知られているNi-Mo系、Co-Mo系、Ni-S系等の触媒が例示される。

コークス炉ガスは、原料石炭の種類、乾留条件等によつてその組成は変動するが、常に酸素を含有している。本発明の対象となるガス中の酸素含有量には特に制限はないが、酸素濃度が高過ぎる場合には、水蒸気添加によつても触媒粒子中の微小局部的温度上昇を抑制し得ないこと及び酸素濃度に対応する必要添加水蒸気量の増大に伴つて脱酸素反応触媒の活性が抑制されることも考えられるので、3.0 ‰程度まで、より好ましくは0.1 ~ 2.5 ‰程度とするのが良い。

触媒層温度は、100 ~ 500°Cの範囲内に保

持する。カーボン大量析出が防止され、触媒寿命が大巾に延長される。更に又、メタネーション反応に起因する触媒層温度の暴走も完全に防止される。

尚、本発明の脱酸素処理を終えたコークス炉ガスは、例えば脱硫工程及び改質工程を経てメタンリッヂガスに転換される。この場合、脱酸素工程で添加された水蒸気及び該水蒸気に吸収された熱エネルギーがそのまま改質工程で利用される大きな利点がある。或いは、脱酸素工程を終えたコークス炉ガスを脱硫し、各種化学工場における原料等として使用することも出来る。

以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明らかにする。

実施例 1

直径1インチ、長さ1mの反応器にNi-Mo系

触媒を充填し、触媒量を調整しつつ下記第1表に示す組成のコークス炉ガス(COG)を送入した。

各酸素含有量につき水蒸気を添加する場合と添加しない場合の結果を第2表に示す。第2表中の必要触媒量は、反応に直接使用された触媒の量を触媒層入口からの距離(cm)で示したものである。

尚、いずれの場合にも反応器出ガスには酸素は含まれていなかつた。

第1表

H_2	58.7 ± 1%
CO	6.1 "
CO_2	2.2 "
CH_4	29.4 "
C_2H_4	2.5 "
有機硫黄化合物	8.2 ppm

第2表

触媒	温度	1-4		1-6		2-4		2-6		3-4		3-6	
		0.5 vol%	1.0 vol%										
COG	水蒸気添加	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有	無	有
COG	水蒸気(φ/H_r)	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400	400
反応圧力	(σ/cm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
触媒層入口温度	(°C)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
温度	触媒層出口温度(°C)	380	325	444	388	500	380	480	380	380	380	380	380
必要触媒量	50時間後	11	10	13	11	—	14	15	—	14	15	—	15
温度	100時間後	12	10	17	12	—	16	17	—	16	17	—	17
必要触媒量	150時間後	13	11	22	13	—	18	19	—	18	19	—	19
温度	反応層平均付着力(ボン量(%)	0.4	0.2	1.3	0.4	—	0.6	0.7	—	0.6	0.7	—	0.7

注: 第2表の場合は、触媒層温度が500°C以上にも達し、メタネーション反応を併発した。

第2表に示す結果から、水蒸気を併用することにより触媒層の温度上昇が抑制され、必要触媒量が大巾に減少し、カーボン析出量も著しく減少することが明らかである。

実施例 2

COG中の酸素含有量を1.0 vol%とし、触媒をCo-Mo系(図4)又はNi³系(図5)とする以外は、実施例1と同様にして本発明方法を実施した。結果は、第3表に示す通りである。尚、第3表には実施例1の触媒層温度と反応層温度を併せて示した。

第3表

触媒	温度	2-4		2-6		3-4		3-6	
		Co-Mo系	Ni-Mo系	Co-Mo系	Ni ³ 系	Co-Mo系	Ni ³ 系	Co-Mo系	Ni ³ 系
COG	水蒸気添加	無	有	無	有	無	有	無	有
COG	水蒸気(φ/H_r)	400	400	400	400	400	400	400	400
反応圧力	(σ/cm)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
触媒層入口温度	(°C)	200	200	200	200	200	200	200	200
温度	触媒層出口温度(°C)	388	444	388	420	338	420	388	420
必要触媒量	50時間後	13	11	20	18	10	9	13	11
温度	100時間後	17	12	26	20	13	11	22	13
必要触媒量	150時間後	22	13	32	22	15	12	15	12
温度	反応層平均付着力(ボン量(%)	1.3	0.4	1.6	0.6	1.1	0.2	1.3	0.7

Co-Mn 系及び *NiS* 系触媒についても本発明

方法が有効なることが明らかである。

(以上)